
Prix Laroze
1909 (1)

Mémoire déposé pour le Prix Laroze (1909)

Prix Laroze 1909 (1)

Étude sur le dosage de l'acide Citrique dans le lait.

1909

---

par Monsieur Emile Desmoulière
Pharmacien de 1re classe,
Ex-interne des hopitaux de Paris.

Table des Matières.

I. – Étude critique des procédés actuels de dosage de l'acide citrique dans le lait.

La présence de l'acide citrique dans le lait de vache a été signalée par Soxhlet en 1888. En concentrant le petit lait neutralisé par l'eau de chaux, il obtint un précipité cristallin dont les 3/4 étaient constitués par du citrate de chaux. L'auteur trouva ainsi 0gr 9 à 1gr d'acide citrique par litre de lait. Ces résultats furent confirmés par Henckel et Scheibe en 1889.

Vaudin, en 1894, indique un procédé permettant d'extraire l'acide citrique du lait : 20 litres de lait frais écrémés à la machine centrifuge, sont coagulés par la présure. Le sérum obtenu est traité par 4 à 5 gr d'acide acétique, clarifié avec du blanc de Meudon en faisant bouillir quelques instants et filtré. On traite par l'acétate de plomb le liquide obtenu ; il se forme un précipité qui est recueilli sur un filtre, lavé, délayé ensuite dans de l'eau distillée et soumis à un courant

prolongé d'acide sulfhydrique. Le sulfure de plomb est séparé par filtration, le liquide clair est évaporé dans le vide à une basse température et le résidu obtenu traité par un excès d'éther à 65°. On laisse en contact plusieurs jours en agitant fréquemment. La solution éthérée est alors filtrée puis distillée. Le résidu aqueux est placé dans le dessicateur. On obtient des cristaux légèrement colorés qu'on essore et purifie par de nouvelles cristallisations. Vaudin admet que le lait de vache contient par litre 1 gr à 1 gr 50 d'acide citrique.

Enfin, en 1898, Denigès signale un nouveau procédé de recherche : si, après avoir porté à l'ébullition dans un tube à essai une solution d'acide citrique additionnée de sulfate mercurique, (obtenu en dissolvant 5 gr oxyde de mercure dans 20cc acide sulfurique dilué dans 100cc eau) on y verse quelques gouttes de solution diluée de permanganate de potasse, l'acide citrique donne par oxydation de l'acide acétone-dicarbonique, lequel forme avec le sulfate de mercure un composé blanc insoluble. La réaction est très sensible, et en opérant sur 1 mmgr seulement d'acide on obtient un trouble blanc très net.

S'appuyant sur cette réaction, l'auteur précité

donne le procédé suivant pour doser l'acide citrique dans le lait :

" Dans un tube à essai, on introduit 10^{cc} de lait, 2^{cc} d'une solution récente de métaphosphate de soude fondu à 5 p. 100, et 3^{cc} de la solution de sulfate mercurique. On agite et on filtre. A 7^{cc} 1/2 du filtrat limpide on ajoute 1/2 ^{cc} de sulfate de manganèse à 10 p 100 et porte à l'ébullition. On ajoute alors, aussitôt, en les espaçant chacune d'un intervalle de six à huit secondes, quatre gouttes d'une solution à 2 p. 100 de permanganate de potasse. On porte de nouveau à l'ébullition et on ajoute encore, dans les mêmes conditions, 4 gouttes de liqueur permanganique, puis on achève la décoloration par une goutte d'eau oxygénée. On obtient ainsi, suivant la dose d'acide citrique, une opalescence ou un précipité.

Pour le dosage, dans cinq tubes à essai de même calibre, portant respectivement les numéros 1, 2, 4, 6 et 8, on met 5^{cc} d'une solution de lactose sensiblement de même titre que le lait à essayer ; 1^{cc} de PO^3Na, 1^{cc} 1/2 de SO^4Hg, 1/2 ^{cc} de SO^4Mn et autant de vingtièmes de centi. cube d'une solution d'acide citrique à 1 pour 100 que l'indique le numéro du tube corres-pondant.

Chaque tube étant traité comme on vient de l'indiquer pour le lait, on examine après refroidissement complet et agitation ou repos, suivant le cas, de quel tube témoin se rapproche, par son degré d'opalescence ou par la masse de son précipité, le tube correspondant au lait essayé lui-même. Supposons que le trouble ou le dépôt, obtenus avec le lait, soient compris entre ceux des liquides des tubes 4 et 6, mais plus rapprochés du tube 4, on dira que le lait renferme par litre 0gr 45 d'acide citrique à 5 cgr près.

Ajoutons que pour les laits dont la teneur en acide citrique dépasse 0gr 80 par litre, il est bon de diluer à 1/2, 1/3 ou 1/4 avant l'essai comparatif. Cette dilution doit toujours être effectuée avec les laits riches en caséine comme celui de brebis."

La méthode suivie par Vaudin pour isoler l'acide citrique n'est pas à proprement parler un procédé de dosage mais plutôt un procédé de recherche ainsi que le dit l'auteur lui-même. Il est en effet très difficile pratiquement, d'opérer sur une quantité semblable de lait. De plus la précipitation de l'acide citrique, dans le petit-lait, par l'acétate de plomb,

est incomplète, ainsi que nous le verrons plus loin. Enfin l'épuisement du résidu obtenu par évaporation dans le vide de la solution citrique est insuffisant et gagnerait à être fait de façon plus méthodique.

Le procédé préconisé par Denigès a par contre l'avantage incontestable de ne nécessiter que très peu de liquide, quelques centimètres cubes seulement. Mais, malheureusement, il est loin d'être exact ainsi que nous allons le montrer.

Afin de nous familiariser avec la réaction de Denigès, et afin d'opérer les dosages dans des conditions nettement déterminées, et toujours identiques, nous avions commencé par faire des essais avec une solution très diluée d'acide citrique pur. Nous nous sommes aperçu alors combien il était difficile de comparer exactement, d'après leur masse, les précipités obtenus. D'abord, il est indispensable, pour obtenir une précipitation complète, d'ajouter un excès de permanganate, jusqu'à légère coloration brune, que l'on fait disparaître par une goutte d'eau oxygénée. En opérant sur un même poids d'acide citrique, et de façon aussi semblable qu'il est possible de le faire dans la pratique, c'est-à-dire en portant à l'ébullition le même temps, et

avec une même quantité de permanganate ajouté à des intervalles égaux, il nous est arrivé d'avoir des précipités tantôt légers et floconneux, tantôt plus ou moins denses.

Si on répète la réaction avec des poids différents d'acide citrique, on s'aperçoit que la comparaison des précipités obtenus devient encore plus difficile et entraîne des erreurs assez considérables.

Nous verrons plus loin que le procédé indiqué par Denigès est soumis à d'autres causes d'erreur que celle que nous venons d'indiquer, erreurs qui sont encore plus importantes.

II.– Réaction Denigès étudiée en vue d'un dosage pondéral.

Après les essais précédents, nous avons songé, afin de faire des dosages plus rigoureux, à peser les précipités obtenus, et nous avons fait les expériences suivantes :

– dosage a. – Mis dans un verre de Bohême 20 cc solution d'acide citrique à 1 pour 200, soit 0 gr 10 d'acide cristallisé à une molécule d'eau, plus 150 cc eau distillée et 20 cc de solution de sulfate mercurique formule Denigès. Ce liquide est porté à l'ébullition, et celle-ci étant maintenue, on ajoute goutte à goutte une solution de permanganate de potasse à 2 pour 100, à raison d'une goutte toutes les 5 secondes environ, en agitant continuellement et laissant bouillir pendant 1 minute après une addition de 10 gouttes de permanganate.
On continue ainsi jusqu'à ce que le liquide se colore légèrement en brun, et finalement, après 2 minutes d'ébullition, on ajoute quelques gouttes d'eau oxygénée pour décolorer. Le précipité est alors jeté sur un double filtre taré, lavé à

l'eau distillée bouillante jusqu'à ce que le liquide de lavage ne soit plus acide, et séché à l'étuve à 100 degrés pendant 4 ou 5 heures. Le lavage est des plus facile, car le précipité est très lourd, et ne traverse jamais les filtres. Nous avons obtenu ainsi 0 gr 297 de précipité.

Afin de nous rendre compte si la proportion de sulfate mercurique n'avait pas d'influence sur le dosage, nous avons fait les expériences ci-après, en opérant exactement comme il a été dit plus haut.

		poids du ppté obtenu
N° 1	20 cc Solut. acide citrique à 1 p. 200 5 " Sulfate mercurique 150 " eau dist.	0 gr 212
N° 2	idem N° 1 mais avec 10 cc SO^4Hg	0 gr 274
N° 3	id avec 15 " SO^4Hg	0 gr 313
N° 4	id avec 20 " SO^4Hg	0 gr 330
N° 5	id avec 30 " SO^4Hg	0 gr 304
N° 6	id avec 40 " SO^4Hg	0 gr 291
N° 7	id avec 50 cc SO^4Hg	0 gr 230

Ainsi qu'on peut le voir, le poids du précipité croît d'abord, à mesure que la proportion de sulfate mercurique augmente, puis rediminue ensuite.

En se maintenant dans des limites déterminées, nous pourions espérer cependant faire des dosages avec une précision suffisante, et, en adoptant la proportion de 20^{cc} SO^4Hg pour 0gr10 d'acide citrique, proportion pour laquelle le ppté a atteint le maximum de poids, nous avons cherché à déterminer l'influence du lactose sur la précipitation :

		poids du ppté obtenu
Nº 8	20^{cc} solut. acide citrique à 1 p. 200 20^{cc} Sulfate mercurique 150^{cc} eau	0gr 318
Nº 9	20^{cc} solut citrique à 1 p. 200 20^{cc} sulfate mercurique 5^{cc} solution de lactose à 50 p. 1000 150^{cc} eau	0gr 290
Nº 10	id. Nº 9 mais avec 10^{cc} sol. lactose	0gr 249
Nº 11	id. avec 30^{cc} sol. lactose	0gr 230
Nº 12	id. avec 50^{cc} sol. lactose	0gr 202

Le lactose entrave donc la précipitation, et dans l'application de la réaction Denigès au dosage par pesée de l'acide citrique dans le lait, il eut été de toute nécessité d'éliminer ce sucre.

Il est encore plus indispensable d'éliminer les chlorures, car ceux-ci, qui normalement existent dans le lait de vache à la dose de 2g environ par litre, influent encore davantage que le lactose sur la réaction, ainsi que les dosages suivants le démontrent :

		poids du ppté obtenu
N° 13	20cc solut. acide citrique 1 p. 200 20cc sulfate mercurique 150cc eau 1cc Solut. NaCl au 10e, soit 0g10	0gr 214
N° 14	dosage semblable, avec 0gr20 NaCl	0gr 121
N° 15	id. avec 0gr50 NaCl	0

Avant de songer à l'application au lait de ce procédé par pesée, nous avons alors refait deux précipitations avec 20cc solution acide citrique à 1 p. 200 et 20cc SO^4Hg, toujours dans les conditions fixées plus haut, afin de nous rendre compte si deux dosages identiques nous donneraient

les mêmes résultats.

dosage b poids du ppté obtenu 0 gr 324

dosage c " 0 gr 323

chiffres assez rapprochés mais différant très sensiblement du dosage a et du N° 4 qui étaient faits avec le même poids d'acide citrique.

Il était intéressant de doser le mercure contenu dans ces différents précipités, afin de voir s'il y a constance dans le poids réel du mercure ou dans son rapport avec le poids du précipité.

Nous avons employé pour ces dosages le procédé suivant : Le précipité et le filtre sont introduits dans un ballon de 250cc et additionnés de 40cc acide chlorhydrique et 80cc acide azotique. Le ballon est chauffé au bain de sable, et un peu avant ébullition, on commence les additions de chlorate de potasse. En employer 6 à 7 gr environ, versés en 4 ou 5 fois. Continuer à chauffer jusqu'à ce qu'il ne reste plus dans le ballon que 15 à 20cc de liquide. Laisser un peu refroidir, ajouter environ 100cc eau tiède ; filtrer, laver le ballon et le filtre à plusieurs reprises avec un peu d'eau tiède.

Les liquides sont recueillis dans un verre à pied et on ajoute de l'eau distillée jusqu'à faire un volume de 300cc environ. Après refroidissement complet, on verse 1cc environ d'acide chlorhydrique pur et 3cc d'acide phosphoreux en solution au 10e. On agite, puis laisse au repos pendant 12 heures. On recueille alors le précipité sur un double filtre taré, on lave à l'eau distillée froide, puis on fait sécher à l'étuve à 100° et on pèse. Ce procédé, que nous avons fréquemment employé pour des dosages de mercure dans des composés organiques, est rigoureusement exact.

Deux dosages faits chacun sur 1 gr du produit obtenu en précipitant par le permanganate en présence de SO^4Hg une assez grande quantité d'acide citrique, ont donné comme poids de calomel :

0gr 863 et 0gr 865.

ce qui fait 0,734 et 0,736 de mercure

soit en moyenne 73,5 p. 100 de mercure dans le précipité.

Nous avons fait le dosage du mercure dans tous les précipités recueillis dans les expériences précédentes, et nous avons obtenu les résultats suivants :

		ppté	Hg^2Cl^2	Hg % dans le ppté
dosage a	20cc solut. citrique à 1 p. 200 20cc SO^4Hg 150cc eau	0,297	0,256	73,4

	poids du ppté	poids de Hg^2Cl^2	Hg p. 100 dans le ppté.
dosage b id dosage a	0,324	0,304	79,9
dosage c id dosage a	0,323	0,283	74,6
Nº 1 { 20cc sol. citrique au 200e 5cc SO^4Hg 150cc eau	0,212	0,181	72,6
Nº 2 { id. avec 10cc SO^4Hg	0,274	0,218	67,5
Nº 3 { id. avec 15cc SO^4Hg	0,313	0,257	69,9
Nº 4 { id. avec 20cc SO^4Hg	0,330	0,280	72,1
Nº 5 { id. avec 30cc SO^4Hg	0,304	0,247	69,0
Nº 6 { id. avec 40cc SO^4Hg	0,291	0,236	68,7
Nº 7 { id. avec 50cc SO^4Hg.	0,230	0,176	65,2
Nº 8 { 20cc solut. citrique au 200e 20cc SO^4Hg 150cc eau	0,318	0,275	73,6

		poids du ppté	poids de Hg^2Cl^2	$Hg^0/_0$ dans ppté
N° 9 {	id. N° 8 + 5cc lactose à 5 p 100	0,290	0,257	75,5
N° 10 {	id. avec 10cc sol. lactose	0,249	0,219	74,7
N° 11 {	id. avec 30cc sol. lactose	0,230	0,193	71,2
N° 12 {	id. avec 50cc sol lactose	0,202	0,172	72,2

Ces expériences montrent que l'oxydation de l'acide citrique par le permanganate de potasse, en présence de sulfate mercurique, donne lieu à des réactions assez complexes et que la transformation de l'acide citrique en acide acétonedicarbonique ou la précipitation de ce dernier acide par le sulfate de mercure est inconstante.

Nous nous sommes demandé si la quantité d'acide sulfurique libre en présence n'avait pas d'influence sur la précipitation, et nous avons fait dans ce but l'expérience suivante :

20cc solut. citrique à 1 p. 200
20cc sulfate mercurique.
200cc eau
20cc acide sulfurique

porté à l'ébullition et ajouté le permanganate au 50e

jusqu'à excès – Il n'y a pas eu de précipité –
En répétant le même essai sans mettre d'acide sulfurique et ajoutant celui-ci lorsque la précipitation par le permanganate est terminée, le précipité se redissout complètement après quelques minutes d'ébullition.
L'oxydation permanganique ne pouvant se faire si on ne se trouve pas en présence d'acide sulfurique libre en quantité suffisante, et, le réactif mercurique de Denigès en contenant forcément, on se trouve donc dans un cercle vicieux. Nous avons essayé également d'opérer l'oxydation permanganique en présence de sulfate de manganèse.
Les résultats ont été semblables aux précédents.
La réaction indiquée par Denigès reste donc une méthode de recherche d'une grande sensibilité, mais elle semble inapplicable à un dosage pondéral exact.

En employant l'acide chromique ou le bichromate de potasse en présence d'acide sulfurique, l'acide citrique est complètement oxydé en eau et acide carbonique. On obtient un précipité d'oxyde de chrome, mais il n'y a pas précipitation d'un sel mercurique analogue à celui obtenu par le permanganate.
La dernière réaction que nous venons d'indiquer, c'est-à-dire l'oxydation de l'acide citrique par le bichromate de potasse

en présence de SO^4H^2 a d'ailleurs été indiquée comme procédé de dosage, par Scheibe, la quantité d'acide ~~citrique~~ chromique transformée en oxyde de chrome étant proportionnelle à la quantité d'acide citrique oxydé.
Scheibe titre la solution de bichromate de potasse au moyen d'une solution de sulfate de fer et d'ammoniaque. Il est préférable de la titrer avec de l'acide citrique pur.

Nous avons essayé cette méthode pour le dosage de l'acide citrique ordinaire et de l'acide citrique du citrate de chaux. Dans les dosages dans le citrate de chaux, nous avons pris comme dosage type celui que nous indiquerons plus loin et qui consiste à déplacer l'acide citrique du citrate par l'acide sulfurique et à l'entraîner par l'éther. Les résultats sont satisfaisants quand on opère dans des conditions aussi voisines que possible de celles suivant lesquelles a été effectué le titrage de la solution de bichromate.

III. – Essai de dosage de l'acide citrique dans le lait.

A. – Extraction de l'acide citrique du lait.

Dans ce qui suit, nous allons rechercher de quelle façon on peut séparer entièrement l'acide citrique du lait. D'abord il est impossible d'opérer sur le lait tel quel, et il est indispensable d'éliminer au moins le beurre et la caséine. On pourrait séparer ces deux principes par défécation ; l'acétate de plomb ne peut être employé car il précipiterait également la majeure partie de l'acide citrique ; le sulfate de mercure donnerait un meilleur résultat, mais on introduirait de cette façon dans le petit-lait une quantité d'acide sulfurique et de mercure qui gêneraient dans la suite ; il en est de même

du nitrate de mercure.
On peut avoir recours à la présure ; l'emploi de celle-ci présente quelques inconvénients : le coagulum est trop volumineux, le liquide ne filtre pas limpide et contient encore une quantité notable de matières albuminoïdes.

Il nous a paru préférable de préparer le petit-lait comme l'indiquent M.Mrs Villiers et Bertault pour la recherche du mouillage dans le lait par le réfractomètre. Afin d'éliminer le mieux possible les matières albuminoïdes, nous avons doublé la dose d'acide acétique. Le lait est donc additionné de la moitié de son volume d'acide acétique au 50e, porté 2 ou 3 minutes au réfrigérant ascendant, puis filtré après refroidissement. Le petit-lait ainsi obtenu est limpide et renferme tous les sels contenus dans le lait ; en effet, en calcinant un volume déterminé de lait et le volume correspondant du petit-lait, nous avons trouvé exactement le même résultat, ce qui était à prévoir.

Comment séparer l'acide citrique des autres sels contenus dans le petit-lait ainsi préparé ? Examinons d'abord les propriétés des différents citrates insolubles dans l'eau pure ou dans l'eau alcoolisée.
On sait que l'acide citrique peut former avec la chaux plusieurs citrates. Lorsqu'on ajoute du Chlorure de calcium

à une dissolution d'acide citrique, il ne se produit pas de précipité ni à froid ni à chaud. Si on sature auparavant cette dissolution par l'ammoniaque, on obtient déjà à froid, au bout de plusieurs heure et si la concentration est suffisante, un léger dépôt de citrate neutre de chaux. L'ébullition rend immédiate la précipitation. On obtient également du citrate neutre de chaux en neutralisant une solution d'acide citrique par un lait de chaux. Le citrate est soluble à froid, quoique, si le liquide est assez concentré, on voit quelquefois se produire, au bout d'un certain temps, des croûtes cristallines très peu solubles; il suffit de porter à l'ébullition pour obtenir la précipitation.

L'eau de chaux ajoutée en excès ne précipite pas, à froid, les solutions d'acide citrique ou de citrates. En chauffant à l'ébullition, on obtient un précipité volumineux de citrate basique qui disparait en grande partie par refroidissement.

L'acide citrique forme avec le baryum un citrate tribasique qu'on peut obtenir en ajoutant goutte à goutte une solution de citrate de soude dans une solution de chlorure de baryum. Le précipité se redissout d'abord, puis on obtient une masse gélatineuse un peu soluble dans l'eau à froid, peu soluble à chaud.

Avec le cadmium, l'acide citrique peut également donner un citrate tribasique amorphe, peu soluble à froid. On connait enfin un citrate neutre de plomb, qu'on peut obtenir, mélangé à du citrate basique, en versant de l'acétate de plomb dans une solution de citrate de soude ou d'ammoniaque.

De tous ces composés, aucun ne permet de faire une séparation directe de l'acide citrique dans le petit lait. En effet :

La précipitation de l'acide citrique par l'eau de chaux est incomplète en présence de sels minéraux, et surtout le citrate de chaux est soluble dans l'acide acétique ; or ce dernier existe en proportion notable dans notre petit-lait.

Les citrates de baryte et de cadmium ne sont pas insolubles dans l'eau et ne peuvent être précipités complètement que par l'alcool à 70°-80°.

Enfin la précipitation par l'acétate de plomb, déjà imparfaite ou tout au moins très délicate dans une solution pure de citrate de soude ou d'ammoniaque, est très incomplète en présence de sels étrangers, l'acide citrique du citrate neutre formé déplaçant les acides de ceux-ci pour donner un sel acide soluble.

Nous avons été amené ainsi à éliminer du petit lait les sels minéraux qu'il renferme, et en même temps le lactose qui peut précipiter ultérieurement si on a besoin de faire des précipitations en milieu alcoolique. Nous nous sommes basé, pour cette séparation, sur ce fait que l'acide citrique est un peu soluble dans l'éther, alors que les autres principes du petit-lait sont insolubles. Nous avons donc évaporé celui-ci au bain-marie, et afin d'obtenir un résidu commode à pulvériser et se laissant facilement pénétrer par l'éther, nous avons ajouté, au moment où l'extrait commence à être sirupeux, 4 gr environ de silice pulvérisée. Il est indispensable d'agiter très souvent pendant la fin de l'évaporation. Il reste, en effet, dans le petit lait, un peu de matière albuminoïde qui donnerait à la masse une consistance telle qu'il serait impossible ensuite de la pulvériser.
La dessication étant terminée, on laisse refroidir ; on pulvérise l'extrait obtenu avec un pilon de verre, en détachant avec une spatule les parties adhérentes à la capsule. Puis on triture avec de l'acide sulfurique étendu afin de mettre l'acide citrique en liberté.
Quelle quantité d'acide sulfurique devra-t-on employer ? Il est nécessaire d'abord de le diluer suffisamment

pour ne pas attaquer les acides organiques et le sucre de lait, ce qui arriverait si on employait l'acide concentré. Diverses expériences nous ont prouvé que, en diluant l'acide de 3 fois son poids d'eau, il n'y a aucune décomposition à craindre.
Nous avons cherché ensuite combien il faut employer d'acide. Pour cela, nous avons commencé par ajouter à l'extrait de 150^{cc} de petit lait obtenu comme précédemment 5 centi. cubes d'acide sulfurique dilué au quart en poids. La masse devient pâteuse; on triture de temps en temps. Deux heures suffisent largement pour que l'acide citrique soit mis en liberté. On ajoute alors de la silice, en triturant, jusqu'à ce que la masse devienne friable et presque sèche, ce qui n'en nécessite pas une grande quantité, la silice étant très poreuse.

On introduit la matière obtenue dans l'allonge d'un appareil à épuisement après avoir placé dans le fond un tampon de coton hydrophile. On nettoie la capsule et le pilon avec un peu de silice qu'on verse également dans l'allonge, puis on épuise par l'éther. L'acide citrique étant peu soluble dans ce liquide, l'épuisement est assez long. L'appareil qui a été employé est un Soxhlet de 90^{cc} environ de

capacité, surmonté d'un réfrigérant à boules à large surface de condensation. L'éther était contenu dans un vase d'Erlenmeyer placé dans un bain-marie maintenu à 50-55°. Dans ces conditions, un épuisement dure de 7 à 8 minutes.

La lixiviation a été arrêtée au bout de 10 heures, et le liquide éthéré obtenu épuisé par l'eau en ayant soin de laver à l'eau distillée l'intérieur du flacon d'Erlenmeyer, sur les parois duquel l'acide citrique, peu soluble dans l'éther, s'était condensé à l'état sirupeux. Le liquide aqueux obtenu a été chauffé pour chasser l'éther dissous - Il ne contient plus trace de lactose. De plus, l'analyse n'a pu y déceler d'autres acides que l'acide citrique, l'acide acétique, l'acide phosphorique et l'acide sulfurique.

Afin de nous rendre compte du temps nécessaire à la lixiviation, nous avons refait une expérience identique, mais en fractionnant l'épuisement, et remplaçant le vase d'Erlenmeyer par un autre renfermant un égal volume d'éther pur. Les solutions éthérées provenant de chaque portion de la lixiviation ont été introduites dans une boule à décantation et épuisées par de l'eau dist. Dans les liquides aqueux, nous avons recherché les acides citrique, phosphorique et sulfurique. Les résultats

obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

	Acide Citrique	Acide Phosphorique	Acide Sulfurique
après 1 heure de lixiviation	présence	0	0
après 3 heures "	présence	présence	0
après 5 heures "	présence	présence	traces
après 7 heures "	traces	présence	traces
après 10 heures "	0	présence	présence

etc ..... au bout de 20 heures, il passe encore de l'acide phosphorique et de l'acide sulfurique.

L'acide sulfurique étant entraîné par l'éther, il y en a évidemment un excès. Plusieurs essais effectués, avec des quantités différentes d'acide, sur un lait de composition moyenne, nous ont permis de constater qu'en réduisant à 3cc, toujours pour l'extrait correspondant à 100cc de lait, la dose d'acide dilué, il n'en passe pas une trace dans l'éther, pourvu qu'on ait soin d'employer pour la lixiviation de l'éther ne renfermant pas trace d'alcool et anhydre - Pour être certain que la diffusion de l'acide sulfurique est complète, on laisse deux heures au moins en contact, en triturant de temps en temps.

Il est bon de s'assurer que la silice employée est

exempte de bases et de carbonates, autrement une partie de l'acide sulfurique et même de l'acide citrique pourrait s'y fixer. Si elle en contient, il est nécessaire de la traiter par l'acide sulfurique, de la chauffer ensuite dans un creuset en terre jusqu'à disparition des fumées blanches, puis de la laver à l'eau pour enlever les sulfates et les dernières traces d'acide, et de la sécher à l'étuve. La pierre ponce pulvérisée peut être employée à la place de la silice, mais après avoir subi la même purification.

Nous voilà donc en présence d'un liquide aqueux renfermant l'acide citrique contenu dans le lait, avec un peu d'acide phosphorique et d'acide acétique. L'acide phosphorique, mis en liberté par l'acide sulfurique en même temps que l'acide citrique ne décompose-t-il pas une partie de ce dernier pendant la lixiviation et à la température de celle-ci? - De plus, comment séparer l'acide citrique de l'acide phosphorique? - Telles sont les deux principales questions qui sont maintenant à étudier -

B. – Action de l'acide Phosphorique sur l'acide Citrique.

L'acide citrique cristallisé de sa solution aqueuse et à température ordinaire renferme une molécule d'eau et a pour formule $C^6H^8O^7 + H^2O$.
On admet généralement qu'il perd cette molécule d'eau vers 100°. En réalité, l'eau de cristallisation est chassée à une température inférieure.

– a – Nous avons dissout 0 gr 300 d'acide citrique crist. et pur dans 10 cc eau environ et mis la solution à évaporer au bain marie, c'est-à-dire à une température comprise entre 80° - 90°. Voici les résultats obtenus :

pesé après 3 h :	0 gr 278	après 12 h	0 gr 274
après 6 h :	0 gr 274	après 24 h	0 gr 274

chiffre théorique 0,2743.

Une autre prise d'essai nous a donné des résultats analogues.

– b – opéré sur 0 gr 210 acide cristallisé, au B. M.

poids après 3 h :	0 gr 1935	après 12 h	0,192
après 6 h :	0 gr 192	après 24 h	0 gr 192

chiffre théorique 0 gr 192.

comme on le voit, à la température du Bain marie, l'acide citrique se déshydrate assez rapidement et ne subit pas d'altération sensible, même après un chauffage prolongé.

L'acide citrique anhydre obtenu dans les expériences a et b et pesant respectivement 0g 274 et 0g 192, a été placé à l'étuve à une température comprise entre 120 et 130° - après 4 heures de chauffage, les essais avaient nettement jauni, et ne pesaient plus que 0,240 et 0,1585. Dès la température de 120°, l'acide citrique commence donc à subir une altération marquée.

Afin de savoir comment l'acide citrique se comporte dans le vide sulfurique, nous avons fait les deux essais suivants :

1) -- pris 1 gr 1935 d'acide citrique crist. pulvérisé
pesé après 48 h séjour dans le vide : 1 gr 0945
pesé après 5 jours . . . . : 1 gr 0915
chiffre théorique : 1 g 0912

2) -- pris 1 gr 5785 a. citrique crist.
pesé après 48 heures : 1 g 4455
pesé après 5 jours : 1 g 4435
chiffre théorique : 1 g 4432

Au dessus de l'acide sulfurique, mais à la pression atmosphérique, l'acide citrique se déshydrate également, quoique moins vite. Un échantillon conservé

dans l'excicateur pendant cinq semaines a donné au bout de ce temps le poids théorique d'acide anhydre. Par contre, un autre échantillon conservé à l'air ambiant pendant le même temps n'avait pas perdu de poids.

Comme il n'existe pas de procédé quantitatif permettant de doser l'acide citrique en présence d'acide phosphorique, il est difficile de se rendre compte de l'altération que peut éprouver cet acide citrique au contact de l'acide phosphorique, suivant les proportions de ce dernier, et suivant la température.

Nous avons chauffé au bain-marie 0gr 420 acide citrique anhydre additionnés de 0gr 015 d'acide phosphorique PO_4H^3, dissous dans quelques centi-cubes d'eau, et pesé de temps en temps : poids après

1h :	0gr 438	après 2h	0,436
après 5h :	0,4355	après 8h	0,435
après 16h :	0,434	etc.	

La diminution de poids est légère, mais l'acide citrique a jauni très nettement.

Si on augmente la proportion d'acide phosphorique, l'altération est beaucoup plus marquée, ainsi que le montre la diminution de poids dans l'expérience suivante :

0gr 250 acide citrique cristallisé, soit 0gr 2285 acide anhydre + 0gr 216 PO^4H^3.

pesé après 1h 0gr,453 après 3h : 0,448

après 6h 0gr,447 après 72h : 0,442

après 24h 0gr,433

– L'essai qui suit montre que l'altération est beaucoup plus considérable quand de l'acide phosphorique libre se trouve au contact de l'acide citrique pendant la lixiviation éthérée faite à chaud comme nous l'avons indiqué plus haut pour le lait :

Dissous 0gr 250 a. citrique crist. dans quelques centi. cubes d'eau, ajouté 0gr 200 PO^4H^3 en solution ; neutralisé par l'eau de baryte à la phtaléine puis évaporé à siccité au Bain marie – Le résidu a été additionné de 3gr de silice, de 3cc acide Sulfurique dilué (renfermant 0gr 20 SO^4H^2 par centi. cube) et de 1c eau, et trituré avec soin. – 3 heures de contact en agitant de temps en temps ; la masse a été alors additionnée d'une quantité de silice suffisante pour donner une poudre assez sèche qui a été épuisée à l'éther pendant 20 heures. La solution éthérée obtenue, partiellement distillée, a été épuisée par de l'eau distillée, et celle-ci évaporée au bain marie. Nous avons obtenu le résidu suivant :

pesé après 1h : 0gr 232 après 3h : 0,216 après 4h 0,214

après 5 heures : 0gr 213,5   après 6 h : 0,213.
Un dosage d'acide phosphorique dans ce résidu a donné 0gr 025 d'acide trihydraté PO^4H^3.

0,213 - 0,025 = 0,188 acide citrique anhydre au lieu de 0gr228,5 que devaient donner les 0,250 d'acide citrique crist.

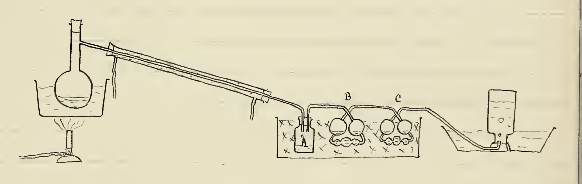
Comme contrôle, nous avons fait le même essai, mais sans mettre d'acide phosphorique. Le résidu pesait 0gr 228, chiffre presque théorique.

Il est évident que les expériences précédentes n'ont qu'une valeur relative. Néanmoins elles suffisent à démontrer que, même à une température peu élevée, l'acide phosphorique détruit une partie de l'acide citrique.

Nous avons cru qu'il serait intéressant d'étudier cette réaction de façon un peu plus exacte, et en opérant sur des quantités suffisantes pour pouvoir séparer les produits formés.

50 grammes d'acide citrique cristallisé pulvérisé pur ont été introduits dans un ballon à distillation fractionnée de 500cc avec 100cc d'une solution d'acide phosphorique renfermant environ 63,5 % d'acide trihydraté. Le mélange fut chauffé au bain d'huile en élevant lentement la température. Afin de condenser les produits volatils, nous

avons disposé à la suite du ballon un long réfrigérant de Liébig, un flacon vide A, puis deux tubes de Liébig B et C renfermant un peu d'eau distillée et finalement un tube à dégagement se rendant dans une cuve à eau. Le flacon A et les tubes B et C ont été plongés dans la glace pendant toute la durée de l'expérience.



Dès 130° le mélange subit une sorte d'ébullition et l'eau commence à distiller. Mais jusqu'à 160°, il n'y a pas eu de dégagement de gaz. A partir de cette température également le mélange se colore légèrement en jaune. La température a été maintenue alors entre 160° et 170°. Le dégagement de gaz, d'abord faible, devient plus rapide. Le premier litre recueilli n'a pas été conservé car il renferme l'air contenu dans l'appareil. Le reste du gaz a été recueilli en le fractionnant par deux litres. Le dégagement a duré près de 4 heures et a fourni au total 6 litres 1/2 de gaz.

Nous avons alors laissé refroidir l'appareil. Le contenu

du ballon avait une assez forte odeur d'acétone. Afin d'entraîner complètement ce corps, nous avons remis 30cc eau dans le ballon et nous avons réchauffé celui-ci jusqu'à 160°. L'eau a distillé et il s'est produit un nouveau dégagement de gaz, mais très faible, 100cc environ.

Le gaz produit par la réaction s'est trouvé constitué par un mélange de gaz carbonique et d'oxyde de carbone. Comme nous l'avons indiqué, il a été fractionné en trois parties pendant l'opération.

Soumise à l'analyse, la 1ère partie a donné, pour 100cc,

53cc,2 d'acide carbonique et 46,8 d'oxyde de Carbone

la 2e a donné 56cc,5 de CO^2 et 43,5 de CO

la 3e " 61cc,1 de CO^2 et 38,9 de CO.

Les liquides condensés, ainsi que les eaux de lavage du flacon et des 2 tubes de Liébig ont été réunis dans un ballon jaugé de 300cc. Nous avons complété au volume puis filtré pour séparer quelques gouttelettes huileuses en suspension. Le liquide obtenu avait une odeur très nette d'acétone. Un dosage de ce corps, fait sur une portion du liquide filtré et d'après la méthode de Martz, a donné 1gr 9992 pour 100cc soit 4 gr 9976 d'acétone pour les 300cc.

Le distillat avait également une réaction acide marquée, due comme nous allons voir à de l'acide formique et de l'acide acétique. 150cc du liquide filtré ont été neutralisés

par la soude, additionnés de nitrate d'argent, puis porté à l'ébullition. Le précipité blanc formé au début par le nitrate d'argent a noirci, puis il y a eu une forte réduction. L'ébullition a été maintenue en présence d'un excès de nitrate d'argent jusqu'à ce que le liquide, après filtration, ne réduise plus le nitrate d'argent même après ébullition prolongée. Pendant ce chauffage, nous avons eu soin de maintenir le volume de la liqueur à 150^{cc} environ. Le liquide, ainsi privé d'acide formique, a donné par refroidissement de nombreux cristaux blancs en lamelles nacrées qui ont été recueillis, lavés et séchés à l'étuve jusqu'à poids constant. Ces cristaux n'étaient autres que de l'acétate d'argent. En effet, 0gr 156 du produit desséché ont donné après calcination un résidu d'argent métallique pesant 0gr 101 soit 64,74 %. Or l'acétate d'argent renferme théoriquement 64,67 % d'argent.

D'ailleurs nous avons pu caractériser l'acide acétique sur une autre portion du distillat après neutralisation et évaporation. Le résidu, chauffé avec de l'acide arsénieux, a dégagé une odeur nette de cacodyle.

L'examen des gaz dégagés et des produits distillés montre une analogie complète avec l'action de l'acide sulfurique sur l'acide citrique. Dans cette dernière réaction, il se forme comme on sait, de l'acide aconitique.

Afin de caractériser ce corps dans le résidu obtenu dans notre expérience, le contenu du ballon a été additionné de 100cc eau. La solution ainsi obtenue a été épuisée à 5 reprises par 200cc environ d'éther dans lequel l'acide aconitique est soluble. Les liqueurs éthérées sont lavées avec 20cc d'eau pour enlever une bonne partie de l'acide phosphorique entraîné, puis évaporées; le résidu, repris par 500cc eau, et filtré afin de séparer une partie insoluble, brune et huileuse. Le liquide limpide est additionné d'un lait de chaux jusqu'à réaction franchement alcaline puis filtré pour séparer le phosphate de chaux insoluble. Le filtrat a été concentré au bain-marie jusqu'à 20cc environ, filtré bouillant, et le précipité lavé rapidement avec un peu d'eau de chaux bouillante. Ce précipité doit renfermer l'aconitate de chaux mélangé à un peu de citrate de chaux et d'impuretés. Pour purifier et séparer l'acide aconitique de l'acide citrique, on met le précipité en suspension dans 100cc eau environ et on sature à l'ébullition par du carbonate de soude. On filtre pour séparer le carbonate de chaux insoluble et on sature l'excès de carbonate de soude par l'acide acétique. La liqueur est alors précipitée par un excès d'acétate neutre de plomb, le mélange de citrate et d'aconitate de plomb recueilli, lavé à l'eau distillée, remis en suspension dans 100cc eau et saturé par l'hydrogène sulfuré. Le sulfure de plomb est

séparé du liquide et celui-ci évaporé à siccité. Le produit ainsi obtenu est repris ~~par~~ un peu d'éther qui dissout l'acide aconitique et des traces seulement d'acide citrique. La solution éthérée est lavée avec 5 cc eau dans une ampoule à décantation, afin d'éliminer tout l'acide citrique. Finalement la solution éthérée a été évaporée, le résidu repris par l'eau et celle-ci évaporée dans le vide à froid. On a obtenu un produit légèrement jaune, et cristallin, fondant au voisinage de 180° et présentant les caractères de l'acide aconitique.

On sait que, lorsqu'on chauffe de l'acide sulfurique avec de l'acide citrique, ce dernier est décomposé de deux manières. D'un côté, il perd de l'eau et se transforme en acide aconitique d'après l'équation suivante:

$$(1)\quad \begin{matrix} CH\,\boxed{H}-COOH \\ | \\ C\,\boxed{OH}-COOH \\ | \\ CH^2-COOH \end{matrix} \;=\; H^2O \;+\; \begin{matrix} CH-COOH \\ \| \\ C-COOH \\ | \\ CH^2-COOH \end{matrix}$$

Une autre partie se transforme en acide acétonedicarbonique avec formation d'aldéhyde formique. Ce dernier est décomposé en grande partie en oxyde de carbone et eau. L'acide acétone dicarbonique se décompose également en acétone et acide carbonique:

$$(2)\quad \begin{matrix} CH^2-COOH \\ | \\ COH-COOH \\ | \\ CH^2-COOH \end{matrix} \;=\; CO \;+\; H^2O \;+\; \begin{matrix} CH^2-COOH \\ | \\ CO \\ | \\ CH^2-COOH \end{matrix}$$

$$(3) \quad \begin{array}{l} CH^2 - COOH \\ | \\ CO \\ | \\ CH^2 - COOH \end{array} = 2CO^2 + \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

Le gaz dégagé pendant la réaction est formé de cinq volumes de gaz carbonique pour 3 vol. d'oxyde de carbone.

Nos recherches semblent montrer que l'action de l'acide phosphorique sur l'acide citrique est analogue à celle de l'acide sulfurique.
Nous avons pu caractériser en effet l'acide aconitique dans le résidu de la distillation ; de plus, les liquides condensés renfermaient comme nous l'avons vu de l'acétone, de l'acide formique et même de l'acide acétique. Enfin les gaz recueillis pendant la réaction étaient constitués par un mélange de gaz carbonique et d'oxyde de carbone.

E. Bourgoin (Encyclopédie Chimique de Fremy - 63 - p. 2901) admet que, lorsqu'on chauffe de l'acide phosphorique avec de l'acide citrique, "il se dégage un volume d'oxyde de carbone et 2. volumes de gaz carbonique". Cette proportion est celle qui correspond aux réactions citées plus haut. En réalité, ainsi que nous l'avons vu, la proportion des deux gaz n'est pas constante. Dans notre expérience, il y a 53,2 % de CO^2 au début, 56,5 % au milieu, et 61,1 % à la fin de la réaction. Ceci montre que la transformation de l'acide citrique en acide acétone dicarbonique

doit se faire plus facilement que la décomposition de ce dernier corps, et il est probable qu'il est resté dans le ballon une petite quantité d'acide acétone dicarbonique non décomposé. On peut également expliquer l'augmentation de la proportion d'acide carbonique vers la fin du chauffage, par la décomposition d'une petite quantité d'acide aconitique avec formation d'acide itaconique et dégagement d'acide carbonique $C^6H^6O^6 = C^5H^6O^4 + CO^2$

D'après M. Anschütz (Dict. Wurtz Sup. 1 p. 507) qui a étudié cette réaction, l'acide aconitique, à chaud, se décompose en anhydride itaconique et anhydride citraconique par perte d'eau et de CO^2. Une partie de l'anhydride itaconique distille et au contact de l'eau se transforme en acide itaconique.

Nous avons cherché à caractériser cet acide itaconique dans notre distillat. Une partie de ce dernier, évaporée à froid, a bien donné un léger résidu d'aspect cristallin au microscope, mais ce résidu était trop peu abondant pour qu'on puisse obtenir des réactions précises.

C. — Dosage de l'acide Citrique par précipitation à l'état de Citrate de baryum.

On sait que (Encyclopédie Fremy - 63. p. 2911) lorsqu'on ajoute une solution de citrate de soude à une solution de chlorure de baryum, le précipité formé tout d'abord se redissout, puis le liquide se prend en une masse gélatineuse, qui ne devient pas cristalline à l'ébullition, et qui est plus soluble à froid qu'à chaud. Le précipité obtenu à froid est constitué par du citrate tribarytique $(C^6H^5O^7)^2Ba^3 + 7H^2O$. Avec des solutions très étendues, il se précipite un sel à 5 équivalents d'eau. En chauffant plusieurs heures, au bain-marie, avec de l'acétate de baryte, il se forme un sel moins hydraté : $2(C^6H^5O^7)^2Ba^3 + 7H^2O$.

Le citrate tribarytique se forme également lorsqu'on neutralise une solution d'acide citrique par de l'eau de baryte en présence de phtaléine. Ce citrate est loin d'être insoluble dans l'eau. Afin de connaître cette solubilité, 0gr 210 d'acide citrique crist. ont été dissous dans quelques centi. cubes d'eau, neutralisés par

de l'eau de baryte ; puis nous avons ajouté de l'eau distillée peu à peu, en agitant, jusqu'à dissolution complète du précipité formé tout d'abord. Le volume total nécessaire a été de 110cc ; les 0gr 210 acide citrique ont formé théoriquement 0,3945 de citrate tribarytique calculé anhydre, ce qui correspond à une solubilité de 3,6 pour 1000cc environ. Après dessication du citrate, cette solubilité est de beaucoup diminuée ; cependant elle est encore loin d'être négligeable. Par contre, ce citrate de baryte est complètement insoluble dans l'alcool, ainsi que nous avons pu nous en assurer.

Nous avons essayé d'utiliser cette propriété pour doser l'acide citrique. Dans ce but nous avons fait une série d'expériences en partant d'un poids connu d'acide citrique pur. Cet acide était dissous dans 2 ou 3cc d'eau, neutralisé par l'eau de baryte en présence de phtaléine, puis précipité par 100cc alcool à 90° en ayant soin d'ajouter cet alcool peu à peu et en agitant. La quantité d'eau est insuffisante pour dissoudre tout le citrate formé ; néanmoins, on obtient ainsi un précipité beaucoup plus facile à laver que si on précipite directement l'acide citrique en liqueur alcoolique. Après ½ heure, le précipité a été recueilli sur un double filtre taré, lavé à l'alcool, séché à l'étuve à 120° pendant 3 heures et pesé.

Nous avons ensuite dosé le baryum dans ce précipité. A cet effet, le filtre intérieur contenant le précipité a été replié et introduit dans un creuset de platine. Après calcination du filtre à température la plus basse possible, nous avons ajouté, après refroidissement 3 à 4^{cc} d'acide sulfurique dilué au quart. Le creuset, étant couvert pour éviter les projections, a été chauffé d'abord doucement pour chasser l'eau, puis plus fortement pour chasser l'acide sulfurique en excès. Après refroidissement, on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique pour reconstituer le sulfate qui a pu être transformé en sulfure par l'action du charbon du filtre, on chauffe pour chasser cet acide sulfurique, on porte au rouge quelques instants et pèse après refroidissement.

Les résultats de ces expériences ont été consignés dans le tableau ci-après, dans lequel nous avons noté également le nombre de centi. cubes d'eau de baryte employés et la quantité d'acide citrique correspondant à ce titrage acidimétrique, l'eau de baryte ayant été titrée par rapport à de l'acide sulfurique décinormal.

Ces résultats montrent que le dosage acidimétrique peut être considéré comme satisfaisant. La pesée du citrate de baryte ne peut donner aucun renseignement exact car le degré d'hydratation est un peu variable et ne semble pas correspondre à un nombre

déterminé de molécules d'eau. Par contre le dosage du baryum dans le précipité de citrate donne des résultats presque théoriques.

	poids d'acide citrique employé.	Nombre de cc d'eau de baryte	acide citrique correspondant au dosage acidimétrique		poids du citrate de Baryte	Baryum en Sulfate de ba dans le citrate	acide citrique correspondant au dosage de baryum	
1	0g 210	9cc,5	0,2078	98,95 %	0,4095	0,3495	0,210	100 %
2	0g 210	9cc,55	0,2089	99,48 %	0,409	0,3485	0,2094	99,71 %
3	0g 210	9cc,5	0,2078	98,95 %	0,411	0,3495	0,210	100 %
4	0g 210	9cc,5	0,2078	98,95 %	0,407	0,3500	0,2103	100,14 %
5	0g 164	7cc,45	0,1629	99,33 %	0,318	0,274	0,1646	100,36 %

Nous avons appliqué le même procédé au dosage de l'acide tartrique, en partant de quantités connues d'acide tartrique pur et sec. Ces essais étant un peu en dehors du sujet que nous nous sommes proposé d'étudier, nous ne ferons que noter rapidement quelques uns des résultats obtenus.

	poids d'acide tartrique employé	le titrage à l'eau de baryte correspond à	poids du tartrate séché à 120°	Sulfate de baryte du tartrate	poids du sulfate de baryte théorique
1	0g 300	0,3011	0,578	0,470	0,466
2	0g 150	0,1523	0,291	0,236	0,233
3	0g 300	0,3011	0,5815	0,469	0,466

Comme on le voit ces résultats sont beaucoup moins satisfaisants que pour l'acide citrique.

D. — Dosage de l'Acide Citrique dans les Citrates par mise en liberté par l'acide sulfurique et épuisement par l'éther.

On peut appliquer à ce dosage la méthode de précipitation à l'état de citrate de baryte – La plupart des acétates métalliques sont en effet solubles dans l'alcool à 70 - 80°. La solution aqueuse du citrate est additionnée d'un léger excès d'acétate de baryte en solution concentrée. On ajoute ensuite une quantité suffisante d'alcool. Après une heure de contact, le précipité de citrate est recueilli, lavé, séché, et la baryte dosée dans le précipité en opérant comme nous l'avons indiqué plus haut. Cette méthode de dosage nous a donné des résultats satisfaisants, et nous avons pu ainsi doser l'acide citrique dans les citrates de potasse, de soude, de chaux, de baryte et de cadmium.

La méthode suivante, que nous allons exposer, peut s'appliquer à tous les citrates métalliques. Elle a été indiquée autrefois pour le citrate de chaux par Scheibe et Soxhlet, (Zeitsch. f. analyt. Ch. 1874 - p. 321) mais elle n'a pas donné à

ces auteurs des résultats parfaits. Nous avons apporté à leur mode opératoire quelques modifications qui nous ont permis d'obtenir des résultats quasi théoriques.

Cette méthode est basée sur la mise en liberté de l'acide citrique des citrates par l'acide sulfurique, et sur la solubilité de l'acide citrique dans l'éther.

On sait que l'acide citrique est très soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et un peu également dans l'éther. Nous avons établi cette dernière solubilité à la température de 15°. 4 gr. d'acide citrique cristallisé et finement pulvérisé ont été introduits dans un flacon avec environ 100cc d'éther exempt d'alcool et anhydre, et laissés en contact plusieurs jours à 15°, en agitant fréquemment. au bout de ce temps, la solution éthérée a été filtrée; 30cc du filtrat ont été évaporés à basse température puis chauffés au bain-marie jusqu'à poids constant -
poids du résidu obtenu : 0 gr 421 acide citrique anhydre, soit 0 gr 460 acide crist., ce qui représente

1 gr 533 pour 100cc d'éther
soit 1 gr pour 65cc,2 d'éther
soit 2 gr 129 pour 100 gr d'éther.

L'acide citrique n'est donc pas très soluble dans l'éther mais cette solubilité est suffisante, comme nous le verrons, pour l'entraîner assez rapidement.

L'acide sulfurique destiné à mettre l'acide citrique en liberté doit être employé en léger excès. Les auteurs cités précédemment employaient de l'acide sulfurique concentré. Il est très difficile dans ces conditions de ne pas avoir entraînement par l'éther de traces, quelquefois très sensibles d'acide sulfurique. De nombreuses expériences nous ont montré que, si l'on emploie de l'éther pur, l'acide sulfurique n'est jamais entraîné lorsque, après réaction sur le citrate, celui qui reste en excès est dilué d'au moins 7 ou 8 fois son poids d'eau. L'acide que nous avons employé dans les expériences qui vont suivre a été dilué de façon que 1 centi. cube renferme 0gr 20 d'acide sulfurique. Comme une partie de cet acide est absorbé par le citrate, la dilution finale est suffisante, même si on en met une dose triple de celle exactement nécessaire.

Scheibe et Soxhlet ont employé du gypse comme absorbant; nous avons trouvé que la silice était aussi poreuse et plus facile à purifier - Nous avons indiqué plus haut la purification que nous lui avons fait subir.

Voici donc le procédé auquel nous nous sommes arrêté : le citrate, qu'on aura préalablement pulvérisé ou bien dont la solution aqueuse aura été évaporée à siccité, est introduit dans une capsule et additionné

d'acide sulfurique dilué (à 0gr20 par cc.) en quantité suffisante pour mettre l'acide citrique en liberté ; on ajoute suffisamment de silice pour former, après trituration, une pâte très fluide. L'acide est laissé ainsi en contact pendant 2 à 3 heures pendant lesquelles on triture de temps en temps. On incorpore alors à la masse suffisamment de silice pour la rendre presque sèche.
La matière est introduite dans une douille en papier fêtre au fond de laquelle on a mis au préalable quelques grammes de silice sèche, afin d'arrêter l'eau qui pourrait être entraînée. La capsule et le pilon sont nettoyés avec un peu de silice qu'on joint à la précédente. La douille ainsi garnie est introduite dans un appareil de Soxhlet dont le fond a été muni d'un tampon de coton un peu serré. On épuise alors par de l'éther pur, le ballon renfermant l'éther étant placé dans un bain-marie maintenu à une température de 50 à 55°.
La durée de la lixiviation est nécessairement variable suivant la quantité d'acide citrique à doser. Il est nécessaire de la continuer jusqu'à ce que le liquide éthéré d'épuisement ne donne plus de résidu acide par évaporation. Pour 0gr 200 à 0gr 300 d'acide citrique, l'extraction dure de 10 à 12 heures.
L'extrait éthéré ainsi obtenu peut être évaporé puis

chauffé au bain-marie jusqu'à poids constant.
Mais il y a très souvent ainsi une petite surcharge de poids due à une trace de matière grasse ou résineuse provenant probablement du coton ou des bouchons de liège.
Il est donc préférable de concentrer cet extrait éthéré jusqu'à 20cc environ ; on l'introduit dans une petite boule à décantation. On lave deux fois le ballon avec 5cc d'eau distillée qu'on introduit ensuite dans l'ampoule.
On agite celle-ci puis on sépare la partie aqueuse. On lave de nouveau plusieurs fois le ballon avec 5cc eau en l'introduisant à chaque fois dans l'ampoule - 4 lavages suffisent en général pour épuiser complètement le liquide éthéré, mais il vaut mieux contrôler que le liquide aqueux soutiré ne présente plus de réaction acide.
Les liqueurs aqueuses réunies sont chauffées d'abord doucement pour chasser l'éther, puis évaporées dans une capsule et celle-ci maintenue au bain-marie jusqu'à poids constant.

Nous avons appliqué ce procédé au dosage de l'acide citrique dans un certain nombre de citrates métalliques.
Les résultats obtenus ont été parfaits. Nous n'insisterons pas davantage ici sur ces essais car nous aurons l'occasion d'y revenir dans la dernière partie de ce travail.
Ce dosage est applicable en présence des acétates et des carbonates, mais il est nécessaire de tenir compte

de ces sels étrangers pour la proportion d'acide sulfurique à employer.

Quant à l'acide phosphorique, nous avons vu qu'il était partiellement entraîné par l'éther et détruisait en partie l'acide citrique dissous dans ce dernier.

Il en est de même des acides azotique et chlorhydrique.

E. – Recherches sur la séparation quantitative de l'acide citrique et de l'acide phosphorique.

Les citrates de chaux, de baryum, de fer et d'urane sont solubles dans l'eau. Les phosphates correspondants sont insolubles. Nous avons essayé de nous baser sur ces propriétés pour séparer quantitativement l'acide citrique et l'acide phosphorique, et nous allons résumer les différents essais auxquels ces recherches ont donné lieu.

a. – Séparation à l'état de sels de chaux. –

– Expérience 1/. – 0 gr 250 acide citrique crist. + 0 gr 200 acide phosphorique dissous dans 150 cc eau. ajouté lait de chaux jusqu'à alcalinité franche au tournesol – Filtré après 12 heures de contact. Recherche de l'acide phosphorique dans le liquide filtré ... néant.

– Expérience 2/. – idem exp. 1 – Le liquide, après 12 h de contact est complété à 200 cc, puis filtré – 160 cc du liquide filtré (correspondant à 0 gr 200 acide citrique crist)

ont été évaporés au bain-marie.
L'acide citrique a été dosé dans le résidu obtenu. Pour cela nous avons ajouté 3 cc SO^4H^2 dilué (soit 0gr 60 SO^4H^2) et laissé en contact pendant 2 heures en triturant de temps en temps. Nous avons ajouté ensuite 90 de silice pour obtenir une poudre sèche. Cette poudre a été épuisée à l'éther pendant 20 heures, l'extrait éthéré épuisé par l'eau et celle-ci évaporée au bain-marie jusqu'à poids constant.

résidu obtenu : 0gr 082 acide anhydre soit en acide cristallisé et en rapportant au volume total 0,112 au lieu de 0gr 250.

- Expérce 3/. — idem exp. 2 mais en portant le liquide à l'ébullition après avoir ajouté le lait de chaux et filtrant après refroidissement complet.
le dosage d'acide citrique effectué de la même façon que dans l'expérience 2 nous a donné 0gr 1039 acide citrique crist au lieu de 0,250.
- Expérience 4/. — idem exp. 1 mais en filtrant après 1/4 d'heure seulement de contact.
recherche de l'acide phosphorique dans le liquide filtré : néant.
- Expérience 5/. — id. exp. 1 mais en filtrant après 1/4 d'heure de contact et avec dosage de l'acide citrique dans le liquide filtré — nous avons obtenu 0,1055 d'acide à une molécule d'eau au lieu de 0,250.

La solubilité du citrate de chaux à froid est très notable; même à chaud, cette solubilité est encore suffisante. En effet, si on ajoute à 0gr 250 d'acide citrique crist. un léger excès d'eau de chaux, qu'on complète à 200cc avec de l'eau distillée comme dans les essais qui précèdent et qu'on porte à l'ébullition, on n'observe pas trace de précipité.

On pourrait supposer que dans les dosages d'acide citrique opérés dans ces expériences la quantité d'acide sulfurique est insuffisante. Un dosage de chaux fait dans une portion du liquide filtré nous a montré que 0gr 45 au maximum d'acide sulfurique était suffisant. En en mettant 0gr,60 il n'y a donc rien à craindre à ce sujet. D'ailleurs dans l'un des essais nous avons retiré la poudre de la cartouche de Soxhlet après épuisement. Cette poudre, après dessication à l'air, a été additionnée de 1cc d'acide sulfurique dilué, et épuisée à nouveau. L'éther n'a pas entrainé trace d'acide citrique.

D'autre part, la chaux que nous avons employée à la préparation du lait de chaux était aussi pure que possible; néanmoins, il est difficile d'avoir de la chaux totalement exempte de carbonate, et on peut objecter que la présence de ce carbonate de chaux peut insolubiliser et retenir, avec le phosphate de chaux précipité, une partie du citrate de chaux formé. C'est pourquoi nous avons

recommencé quelques expériences en employant de l'eau de chaux saturée et filtrée, donc absolument privée de carbonate.

– Expérience 6). – 0gr 250 a. citrique crist. + 0gr 200 acide phosphorique trihydraté – dissous dans quelques centi. cubes d'eau – ajouté qs eau de chaux pour compléter à 300cc. La réaction du liquide était nettement alcaline au tournesol – Filtré après 1/4 d'heure de contact – Dosage de l'acide citrique dans le liquide filtré par déplacement par l'acide sulfurique et épuisement par l'éther : 0gr 1194 au lieu de 0,250.

– Expérience 7). – id. expérience précédente, mais en laissant 12 heures en contact. –

trouvé 0,1183 a. citrique crist. au lieu de 0,250

– Expérience 8). – Comme contrôle, 0gr 210 acide citrique crist. ont été neutralisés par de l'eau de chaux jusqu'à réaction alcaline. Le liquide obtenu a été évaporé à siccité au bain-marie. Résidu + 3cc SO^4H^2 dilué (0,60), etc comme nous l'avons indiqué précédemment pour le dosage par épuisement éthéré.

résidu obtenu : 0gr 192 acide citrique anhydre, soit 0gr 210 acide cristallisé.

Le dosage de l'acide citrique dans la solution ne peut donc pas être suspecté d'erreur.

Il est donc certain que le précipité de phosphate de chaux retient une partie du citrate de chaux, et cela, qu'on opère avec du lait de chaux ou de l'eau de chaux, et qu'on laisse en contact pendant 1/4 d'heure ou 12 heures.

Les différents essais effectués plus haut nous donnant des résultats assez rapprochés, nous nous sommes demandé si nous n'avions pas affaire à une véritable combinaison, à un citrophosphate de composition définie. Il était difficile, pour établir cette composition exacte, de l'isoler. Le seul lavage à l'eau aurait pu le dissocier partiellement. Nous avons préféré obtenir sa composition en opérant indirectement, et de la façon suivante :
Des poids connus d'acide citrique et phosphorique ont été neutralisés par un excès d'eau de chaux pure, en notant le volume employé. Puis le liquide a été complété à un volume connu et filtré après 1/4 d'heure de contact. Sur une partie du liquide filtré nous avons dosé la chaux. Sur une seconde portion, nous avons fait un dosage d'acide citrique. D'autre part un dosage de chaux opéré sur l'eau de chaux employée nous a donné le poids de calcium total introduit au début. Par différence, nous avons donc pu calculer la chaux retenue sur le filtre, ainsi que l'acide citrique – Quant à l'acide phosphorique, il a été complètement insolubilisé.

- Expérience 9. — 0 gr 500 acide citrique crist. + 0 gr 400 PO^4H^3 dissous dans quelques centi. cubes d'eau distillée – ajouté 450cc eau de chaux pure et filtrée – complété à 500cc et filtré après 1/4 d'heure (le liquide filtré était alcalin)
- Dosage de la chaux dans 100cc d'eau de chaux employée, en sulfate de chaux : 0 gr 326
- Dosage de la chaux dans 100cc du liquide filtré, en sulfate de chaux : 0 gr 072
- Dosage de l'acide citrique dans 200cc du liquide filtré ; résidu anhydre = 0 gr 093
- Recherche de PO^4H^3 dans le liquide filtré – néant.

On en déduit :

- Calcium introduit dans les 450cc eau de chaux employée { en SO^4Ca – 1,467 ; en Ca – 0,4314
- Calcium retrouvé dans le liquide filtré, en rapportant à 500cc { en SO^4Ca – 0,360 ; en Ca – 0,1058
- Calcium resté insolubilisé sur le filtre, par différence : en Ca – 0,3256
- Acide citrique resté en solution dans le liq. filtré, en rapportant à 500cc : { a. anhydre 0,2325 ; a. hydraté 0,2543

Il y a donc de retenu à l'état insoluble, sur le filtre :

acide citrique : 0,500 – 0,2543	= 0,2457
Chaux, en Ca	= 0,3256
acide phosphorique	= 0,400
	0,9713

ce qui donne comme composition centésimale :

acide citrique	25,30	
calcium	33,52	100.
acide phosphorique	41,18	

Les 0gr 400 d'acide phosphorique demandent 0,245 de Ca pour être transformés en phosphate tricalcique...

0gr 2457 d'acide citrique ont besoin de 0,0702 de calcium pour donner du citrate neutre ;

0,245 + 0,2457 = 0,3152 de calcium

chiffre voisin de celui 0,3256 donné par dosage indirect pour le calcium réellement retenu sur le filtre. On peut donc admettre que l'acide phosphorique et l'acide citrique insolubilisés sont à l'état de phosphate et citrate neutres.

Nous avons alors refait un essai semblable en changeant les proportions relatives des deux acides.

– Expérience 10. – 0gr 500 acide citrique crist. + 0gr 200 acide phosphorique – dissous dans quelques centi. cubes d'eau. ajouté 350cc eau de chaux (excès net) – complété à 500cc et filtré après 1/4 d'heure de contact.

– Dosage de la chaux dans 100cc eau de chaux employée, en sulfate de chaux – 0gr 308

– Dosage de la chaux dans 100cc liq. filtré, en SO^4Ca : 0gr 095

– Dosage de l'acide citrique dans 200cc de liquide filtré résidu anhydre : 0gr 127.

- Recherche de PO^4H^3 dans le liq. filtré — néant.

Par suite :

- Calcium introduit dans les 350^{cc} eau de chaux employée	en SO^4Ca	1,078
	en Ca	0,317
- Calcium retrouvé dans les 500^{cc} de liquide filtré	en SO^4Ca	0,475
	en Ca	0,1487
- Calcium resté insoluble sur le filtre, par différence	en SO^4Ca	0,603
	en Ca	0,1683
- Acide citrique resté en solution dans les 500^{cc} de liquide filtré	anhydre	0,3175
	cristallisé	0,3472

La partie insoluble comprend donc :

		composit. centésimale :
acide citrique 0,500 - 0,3472 =	0,1528	29,32
Calcium =	0,1683	32,30
Acide phosphorique =	0,200	38,38
	0,5211	100.

Calcium nécessaire à 0gr 200 PO^4H^3 pour donner du phosphate tricalcique : 0,1224 — Calcium nécessaire pour transformer 0,1528 a. citrique en citrate neutre : 0,0436.

0,1224 + 0,0436 = 0,1660. — trouvé 0,1683.

Comme dans l'essai qui précède, on voit que l'acide phosphorique et l'acide citrique sont retenus à l'état de phosphate et citrates neutres de chaux.

Les deux expériences 9 et 10 nous montrent que le citrate tricalcique est retenu par le phosphate de

chaux, mais que le produit insoluble formé n'est pas constant comme composition. La quantité d'acide citrique retenue est à peu près la même lorsqu'on emploie des poids déterminés des deux acides (exp. 2, 3, 5, 6 et 7) mais elle varie beaucoup avec la proportion d'acide phosphorique en présence.

Lorsque on entraîne par l'éther l'acide citrique contenu dans le lait, nous avons vu qu'on entraîne en même temps une petite quantité d'acide phosphorique; quelques dosages dans un lait de composition moyenne nous ont montré qu'il passait environ 0,025 à 0,050 d'acide phosphorique trihydraté pour l'extrait de 100cc de lait. Cette dose d'acide phosphorique est-elle suffisante pour retenir une quantité notable d'acide citrique? C'est dans le but de répondre à cette question que nous avons fait l'essai suivant:

- Expérience 11. – 0gr 500 a. citrique crist. + 0gr 050 acide phosphorique – ajouté un excès d'eau de chaux (220cc) et complété à 300cc. Filtré après 1/4 d'heure de contact.

Recherche de PO^4H^3 dans le liquide filtré – néant.
Dosage de l'acide citrique sur 150cc liq. filtré : 0gr 200 a. anhydre soit 0gr 437 acide hydraté au lieu de 0,500.
Les 50 mmgr de PO^4H^3 ont donc suffit à retenir 0gr 063 a. citrique

- Expérience 12. – 0gr 050 acide citrique crist + 0gr 400 acide phosphorique. ajouté excès d'eau de chaux (350cc) complété à 500cc. puis filtré après 1/4 d'heure.
Recherche de PO^4H^3 dans liq. filtré – néant.
Dosage de l'acide citrique sur 400cc liq. filtré. résidu anhydre = 0gr 005 – soit 0gr 0068 acide crist. pour 500cc.
acide retenu : 0gr 0432 sur 0gr 050.
Nous avons fait ce dernier essai afin de nous rendre compte si, dans une recherche qualitative d'acide citrique en présence d'un grand excès d'acide phosphorique, ce dernier pourrait être éliminé à l'état de phosphate de chaux sans entraîner tout l'acide citrique. Nous voyons qu'en réalité tout l'acide citrique n'est pas retenu, mais qu'il n'en passe que des traces.

– b. – Séparation à l'état de sels de baryum. –

- Expérience 1. – 0gr 250 acide citrique crist. + 0gr 250 acide phosphorique. dissous dans 150cc eau environ – ajouté quantité suffisante d'eau de baryte pour obtenir une réaction nettement alcaline au tournesol ; 1/4 d'h. contact puis filtré.
Recherche de PO^4H^3 dans liq. filtré : néant.
- Expérience 2. – 0gr 250 acide citrique crist + 0gr 200 acide phosphorique + 150cc eau. ajouté eau de baryte en

léger excès - complété à 300^{cc} et agité - Filtré après 1/4 d'h. de contact.

250^{cc} liq. filtré évaporés au B. M. Résidu additionné de 2^{cc}5 acide sulfurique dilué (0gr 50 SO^4H^2) - après 2heures de contact, ajouté q.s. silice. La masse a été épuisée à l'éther pendant 20 heures - continué comme nous l'avons dit plus haut.

résidu anhydre obtenu : 0gr 045

soit pour les 300^{cc} 0gr 0588 acide crist. au lieu de 0,250.

Le phosphate de baryte retient donc encore plus de citrate que le phosphate de chaux.

Nous avons vu plus haut à propos du dosage de l'acide citrique à l'état de sel de baryte, que la solubilité du citrate de baryte est de 3,6 p. 1000 environ. Il faut donc 130^{cc} d'eau environ pour dissoudre le citrate de baryte formé par 0,250 d'a. citrique. Comme on complète à 300^{cc}, le volume employé est largement suffisant.

- Expérience 3. - 0gr 250 acide citrique ont été dissous dans 150^{cc} eau + excès eau de baryte. Liquide évaporé au B.m. résidu additionné de 2^{cc}5 SO^4H^2 dilué. 2h contact puis épuisement à l'éther comme précédemment

Résidu anhydre obtenu : 0,2285

soit en acide à 1 molécule d'eau 0,2499.

cette expérience sert de contrôle au dosage de l'a. citrique dans exp. 2.

c.. Séparation par les sels de fer..

- 1°.. Par le Sulfate ferreux.. On sait que lorsqu'on verse goutte à goutte une solution de phosphate de soude dans un excès de sel ferreux, il se forme un précipité volumineux blanc, prenant peu à peu un aspect gélatineux et constitué par du phosphate ferreux de formule $(PO^4)^2 Fe^3$. Ce phosphate recueilli sur un filtre et lavé, s'oxyde assez rapidement au contact de l'air en se colorant en bleu.

Le phosphate ferreux est insoluble dans l'eau pure, soluble un peu dans l'eau chargée de gaz carbonique et dans l'eau acétique.

- 0gr 200 d'acide phosphorique dissous dans 100cc eau ont été neutralisés en présence de phtaléine par une solution aqueuse de soude pure afin d'obtenir du phosphate acide de soude. Cette solution a été versée dans un ballon renfermant 1gr 20 sulfate ferreux pur dissous dans 100cc eau. Après 1/4 d'heure environ de contact, le mélange a été divisé en deux parties.

La 1ère partie a été filtrée - recherche de l'acide phosphorique dans le liquide filtré - présence.

La 2e partie a été portée à l'ébullition - recherche de PO^4H^3 dans le liquide filtré -- présence.

Il en est de même en présence d'un fort excès de sulfate ferreux.

– 2° par le sulfate ferrique. –

0 gr 200 acide phosphorique neutralisés par la soude, à la phtaléine, et dissous dans 100cc eau, sont versés dans 100cc d'eau contenant 2 gr de Sulfate ferrique en solution. Le précipité formé tout d'abord se redissout. En portant à l'ébullition, nous avons obtenu un volumineux précipité.

Recherche de l'acide phosphorique dans le liquide filtré : présence. Maintenu à l'ébullition, ce liquide a reprécipité à nouveau, mais le liquide filtré renfermait encore de l'acide phosphorique. D'ailleurs ces liquides étaient fortement acides et se prêteraient peu à un dosage d'acide citrique.

– 3°. – par l'acétate ferrique. – Voici le résumé de nos expériences :

Si on additionne un mélange de citrate de soude et de phosphate de soude en solution assez concentrée d'acétate ferrique, on n'observe pas de précipité, même à chaud et même lorsque l'acétate ferrique est en excès.

Si au contraire on opère en liqueur étendue, ou si on dilue la solution précédente, on obtient à froid déjà un volumineux précipité qui augmente notablement quand on porte le liquide à l'ébullition. Si la quantité d'acétate ferrique est suffisante, le liquide, maintenu quelques minutes à l'ébullition et filtré bouillant donne une liqueur

absolument limpide et incolore. Ce liquide filtré ne contient plus traces de fer, d'acide phosphorique, ni d'acide citrique. Ce dernier a donc été entièrement retenu par le précipité, mélange de phosphate basique et d'acétate basique de fer.

- d. - Séparation à l'état de Sels d'Urane.

On sait que lorsqu'on ajoute de l'acide phosphorique ou du phosphate de soude à de l'acétate uranique, on obtient le phosphate diuranique, avec 4 molécules d'eau, à froid : $PO^4(UO)^2H + 4 H^2O$; à 100°, il devient $2 PO^4(UO)^2H + 3 H^2O$.
Ce phosphate est insoluble dans l'eau. Le citrate d'urane formé dans les mêmes conditions est très soluble.

Le phosphate d'urane, précipité à froid en présence d'acide citrique, n'est pas absolument insoluble comme nous allons le voir - Mais après ébullition, il devient complètement insoluble.
La solution d'acétate d'urane que nous avons employée était au 20e environ. 0gr 300 de PO^4H^3, dissous dans 100cc eau ont été portés à l'ébullition, et la solution d'acétate d'urane versée peu à peu jusqu'à ce qu'une goutte du liquide donne avec une goutte de ferrocyanure

de potassium la teinte Kermès du ferrocyanure d'urane.
Il a fallu environ 25 cc de solution d'urane.

- Expérience 1. — 0 gr 200 PO^4H^3 neutralisés par la soude à la phtaléine + 20 cc solution acétate d'urane au 20e. Le volume total est amené à 200 cc environ - après 1/4 d'heure le liquide est filtré.
Recherche de PO^4H^3 dans le liquide filtré - néant.

- Expérience 2. — 0 gr 200 PO^4H^3 + 0 gr 200 acide citrique dissous dans 150 cc eau - neutralisés à la soude, et additionnés de 40 cc solution d'acétate d'urane au 20e.
Après 1/4 d'heure de contact, le liquide est divisé en deux.
La première partie est filtrée de suite :
recherche de PO^4H^3 dans liquide filtré — traces.
recherche de l'acide citrique - présence.
La deuxième partie est portée quelques instants à l'ébullition et filtrée après refroidissement :
recherche de PO^4H^3 dans le liquide filtré : néant
recherche de l'acide citrique - présence.

- Expérience 3. — 0 gr 300 acide phosphorique + 0 gr 300 acide citrique crist. dans 200 cc eau environ - neutralisés par la soude en présence de phtaléine - Ajouté 50 cc de solution d'acétate d'urane au 20e et porté à l'ébullition pendant quelques minutes - Laissé refroidir, puis complété à 300 cc et filtré -

Dosage de l'acide citrique dans 200cc du liquide filtré.
poids du résidu anhydre : 0gr 151, soit en acide cristallisé et pour les 300cc : 0gr 247 au lieu de 0,300.

– Expérience 4. – Comme contrôle du dosage d'acide citrique, 0gr 250 acide citrique cristallisé dissous dans 200cc eau, neutralisés par la soude et additionnés de 25cc sol. acétate d'urane au 20e, ont été évaporés au bain-marie.
Dosage de l'acide citrique dans le résidu, en employant 4cc acide sulfurique dilué (soit 0g 80 SO^4H^2) comme dans expce 3.
résidu anhydre obtenu : 0g 228 soit 0g 2494 acide crist.

Comme pour la baryte et la chaux, il y a donc retenue partielle de l'acide citrique par l'acide phosphorique

---

On ne peut songer à séparer l'acide citrique de l'acide phosphorique à l'état de sels de plomb, car le citrate de plomb est presque aussi insoluble que le phosphate ; ni à l'état de sels de cadmium, car le citrate de cadmium est bien un peu soluble dans l'eau, mais le phosphate de cadmium n'est pas complètement insoluble, surtout en présence de l'acide citrique.
Le phosphate d'argent est insoluble dans l'eau, mais le citrate est presque insoluble, ou tout au moins insuffisamment soluble. Ce citrate d'argent est soluble dans l'ammoniaque ; le phosphate d'argent se combine

également à l'ammoniaque pour donner un phosphate double soluble.

En résumé, d'après les expériences précédentes, il nous semble donc impossible de séparer directement et quantitativement l'acide citrique de l'acide phosphorique

– Conclusions. –

Nous avons montré dans le premier chapitre de ce mémoire le manque d'exactitude du seul procédé existant actuellement pour doser l'acide citrique dans le lait, procédé indiqué par Denigès.

De l'étude de la réaction indiquée par cet auteur, étude qui a été faite dans la deuxième partie de notre travail, nous sommes arrivés à déduire que l'oxydation permanganique de l'acide citrique en présence de sulfate mercurique constituait une réaction de recherche d'une grande sensibilité, mais qu'on ne pouvait songer à l'appliquer à l'établissement d'un procédé de dosage pondéral exact de l'acide citrique.

Comment séparer du lait l'acide citrique qu'il renferme, et comment doser cet acide citrique, tel est l'objet du troisième et dernier chapitre.

Ne pouvant précipiter directement l'acide citrique dans le lait, nous avons été amené à en éliminer d'abord la caséine et le beurre par l'acide acétique à chaud. L'extrait du petit-lait ainsi obtenu a été traité par l'acide sulfurique en excès, et l'acide citrique mis en liberté entraîné par l'éther. Ce dernier dissout également

un peu d'acide phosphorique, et un peu d'acide acétique. Nous avons vu que l'acide phosphorique, dans les conditions de cet épuisement à chaud, est capable de détruire une partie de l'acide citrique.

L'étude approfondie que nous avons faite de l'action de l'acide phosphorique sur l'acide citrique, à chaud, nous a montré que les réactions qui se passent sont semblables en tous points à celles obtenues dans la décomposition de l'acide citrique par l'acide sulfurique sous l'influence de la chaleur.

Vu cette destruction partielle, il est de toute nécessité d'opérer à froid. L'extrait du petit lait, traité par l'acide sulfurique et séché à la silice, est donc introduit dans une allonge en verre, au dessus d'un tampon de coton hydrophile un peu serré, et destiné à éviter l'entraînement de particules solides. L'allonge doit être munie, à sa partie inférieure, d'un robinet permettant de régler l'écoulement. On dispose au dessus de l'allonge un ballon de verre renversé, rempli d'éther, et fermé d'un bouchon traversé par un tube de verre coupé en biseau. L'extrémité du tube de verre est maintenue à 1 ou 2^{cm} au dessus du niveau de la matière. On règle l'écoulement de façon qu'il tombe une goutte par seconde environ, afin d'employer le moins possible d'éther. On arrête l'écoulement du

liquide quand celui-ci n'a plus une réaction acide. Cet épuisement est assez long, 10 à 12h, et nécessite 400 à 500cc d'éther. Lorsqu'il est terminé, on évapore l'éther dans le vide, à froid, et après avoir ajouté dans le ballon qui le contient 5 à 10cc d'eau distillée. On évite ainsi la décomposition de l'acide citrique par l'acide phosphorique.

Le résidu aqueux obtenu de cette façon renferme donc tout l'acide citrique du lait plus un peu d'acide phosphorique et d'acide acétique. Ce dernier provient de l'acide acétique dilué ajouté au lait pour le coaguler. On peut le chasser presque totalement pendant l'évaporation du petit lait en continuant à chauffer l'extrait au bain-marie pendant quelque temps. Les traces restantes, qui sont entraînées par l'éther, ne peuvent nuire aux dosages. Reste donc à séparer l'acide citrique de l'acide phosphorique, séparation qui a été étudiée dans la dernière partie du 3e chapitre. Nous avons été obligé au préalable d'établir des méthodes exactes de dosage de l'acide citrique dans les citrates. L'une d'elles, qui consiste à précipiter par l'alcool l'acide citrique neutralisé par la baryte et à doser le baryum dans le précipité de citrate tribarytique formé, ne peut s'appliquer qu'à des cas un peu spéciaux. La seconde, qui consiste essentiellement à mettre l'acide

l'acide citrique du citrate en liberté par l'acide sulfurique et à entraîner l'acide citrique par l'éther, est d'un emploi plus général. C'est celle qui nous a servi à l'étude de la séparation des acides citrique et phosphorique.

De cette étude, il résulte qu'il est impossible de séparer ces deux acides directement, à l'état de sels de chaux, de baryte, de fer ou d'urane. On ne peut donc les doser qu'indirectement.

Nous avons dit qu'il n'existait que des traces d'acide acétique. On peut les éliminer entièrement en plaçant le liquide dans le vide au-dessus d'un peu de chaux ou de potasse. Un dosage acidimétrique opéré ensuite dans le liquide, en présence de phtaléine par exemple, nous donnera l'acidité due à l'acide citrique et les 2/3 de l'acidité phosphorique. On peut doser l'acide phosphorique dans ce même liquide et déduire de l'acidité totale obtenue précédemment celle correspondant à l'acide phosphorique. La différence donnera l'acidité due à l'acide citrique.

Ces dosages acidimétriques ne peuvent pas être d'une précision très rigoureuse ; aussi nous croyons qu'il serait préférable d'opérer de la façon suivante :
Nous avons établi dans le courant de notre travail, que l'acide citrique peut être dosé par précipitation en

liqueur alcoolique à l'état de citrate de baryte et dosage de la baryte dans le précipité formé. Dans les mêmes conditions, l'acide phosphorique précipite à l'état de phosphate neutre de baryum. Les traces d'acide acétique ne nuiraient pas au dosage puisque cet acide se transformerait en acétate de baryte soluble dans l'alcool. Un dosage de baryum dans le précipité total fournirait une première donnée. Sur une seconde partie de la liqueur on pourrait doser l'acide phosphorique ; on calculerait ainsi la quantité de baryum correspondant à ce dernier acide. En le retranchant du dosage total, on aurait le baryum correspondant à l'acide citrique et par suite le poids de cet acide citrique.

Nous nous proposons de vérifier de plus près ce dernier procédé, et de l'appliquer au dosage de l'acide citrique dans des laits de vache de composition et d'origine différentes, également dans des laits de femme, dans le lait des autres mammifères, et enfin de rechercher cet acide dans les liquides normaux et anormaux de l'organisme.

Paris, le 16 juin 1909

E. Desmoulière

